

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **64-022904**
 (43)Date of publication of application : **25.01.1989**

(51)Int.Cl. **C08F 8/42**

(21)Application number : **62-179733**

(71)Applicant : **KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD**

(22)Date of filing : **17.07.1987**

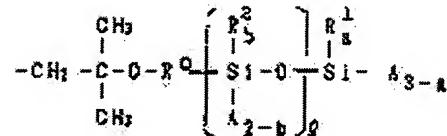
(72)Inventor : **NODA KOJI
 IMANAKA MASAYOSHI
 WAKABAYASHI HIROSHI**

(54) ISOBUTYLENE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an isobutylene polymer providing a cured material having excellent weather resistance, water resistance, heat resistance, electrical insulating properties and gas barrier properties, comprising a polymer consisting essentially of an isobutylene unit and containing a specific number of reactive silicon groups at the end.

CONSTITUTION: An isobutylene copolymer which consists essentially of an isobutylene units having 1,000W200,000 number-average mol.wt. and contains ≥ 1.1 , preferably 1.5W3 reactive silicon groups shown by the formula [R0 is 1W40C bifunctional organic group; R1 and R2 are 1W20C alkyl, 6W20C aryl, 7W20C aralkyl or triorganosiloxyl shown by the formula (R')3SiO- (R' is 1W20C hydrocarbon); A is hydroxyl group or hydrolyzable group; (a) is 0W3; (b) is 0W2; (l) is 0W18] per molecule at the end.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭64-22904

⑫ Int.Cl. 4

C 08 F 8/42

識別記号

M H U

庁内整理番号

7167-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 イソブチレン系重合体

⑮ 特願 昭62-179733

⑯ 出願 昭62(1987)7月17日

⑰ 発明者 野田 浩二 兵庫県神戸市垂水区小東山6丁目11-21

⑱ 発明者 今中 正能 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

⑲ 発明者 若林 宏 兵庫県神戸市垂水区舞子台2丁目8番 B-102

⑳ 出願人 鎌淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

㉑ 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

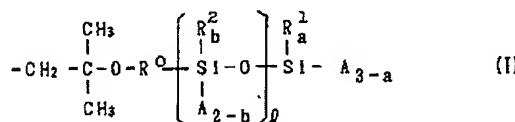
明月 細田 喬

1 発明の名称

イソブチレン系重合体

2 特許請求の範囲

1 数平均分子量が 1,000~200,000 でイソブチレン単位を主体とする重合体であって、1 分子当たり少なくとも 1.1 個の一般式(I)：



(式中、 R^0 は炭素数 1~40 の 2 価の有機基、 R^1 および R^2 はいずれも炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、炭素数 7~20 のアラルキル基または $(R^1)_3S_1O$ 、 $S_1O - (R^1)_3$ は炭素数 1~20 の 1 価の炭化水素基であり、3 個の R^1 は同種でもよく、異種でも

よい) で示されるトリオルガノシロキシ基であり、 R^1 と R^2 とは同種でもよく、異種でもよい、 A は水酸基または加水分解性基であり、2 個以上結合するときは同種でもよく、異種でもよい、 a は 0、1、2 または 3、 b は 0、1 または 2 であり、 q は 0~18 の整数) で表わされる反応性ケイ素基を末端に有するイソブチレン系重合体。

2 一般式(I)中の A が水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基またはアルケニルオキシ基である特許請求の範囲第1項記載のイソブチレン系重合体。

3 一般式(I)中の A がアルコキシ基である特許請求の範囲第1項記載のイソブチレン系重合体。

4 一般式(I)中の R^0 が一般式(II)：



特開昭64-22904(2)

(式中、R³ は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の 1 値の有機基、R⁴ は炭素数 1 ~ 20 の 2 値の有機基) で表わされる基である特許請求の範囲第 1 項記載のイソブチレン系重合体。

5 一般式(1)中の R^3 が水素原子である特許請求の範囲第4項記載のイソブチレン系重合体。

6 一般式(I)中の R^3 が水素原子であり、 R^4 がメチレン基である特許請求の範囲第4項記載のイソブチレン系重合体。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は分子末端に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有する新規なイソブチレン系重合体に関する。

〔従来の技術〕

末端官能性重合体、たとえば分子両末端に水酸基、反応性ケイ素などが導入された重合体は、ポリウレタン、接着剤、改質剤、コーティング剤、シーリング剤などの原料などとして有用で

は、反応がおこりにくく、シビアな条件が必要であり、かつ反応の選択性もよくない脱ハイドロクロリネーション反応により、塩素原子を有する末端をイソプロペニル末端に変換する必要があり、またイソプロペニル基しかえられないので他の不飽和基が必要なばあいには用いることができず不都合である。

さらにイソプロペニル末端を有するポリイソブチレン系化合物と水素化ケイ素化合物との反応（ヒドロシリル化反応）により反応性基を導入して硬化性などを付与しようとしても、その反応速度は非常に遅いという問題や高価な白金触媒を多量に使用する必要があるという問題があり、実用化の面から改良が望まれている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、このような問題を解決した産業上利用価値の高い、末端に反応性ケイ素基が導入されたイソブチレン系重合体をうるためになされたものであり、数平均分子量が 1,000~

200,000 でイソブチレン単位を主体とする重合

ある。

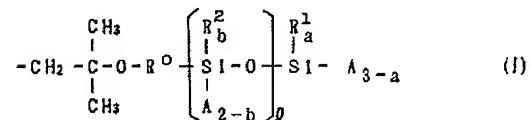
末端官能性重合体の一類である、たとえば末端に $-C(CH_3)_2Cl$ 基を有するイソブチレン系重合体は、1,4-ビス（ α -クロロイソプロピル）ベンゼンを開始剤兼逆鎖移動剤、 BCl_3 を触媒としてイソブチレンをカチオン重合させるイニフラー法（米国特許第4276394号明細書）により製造されることが知られている。

イニファー法でえられる両末端に塩素原子を有するイソブチレン系重合体は、脱ハイドロクロリネーション反応により両末端にイソプロペニル基を有する重合体に変換されたり、さらには要すれば、たとえば本発明者らが既に特願昭61-148895号明細書および特願昭61-150088号明細書に提案しているように、反応性ケイ素基などに誘導されたりして使用される。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、イニファー法でえられる両末端に塩素原子を有するイソブチレン系重合体をイソブロベニル基を有する重合体に変換するに

体であつて、1分子当たり少なくとも1,1個の一般式(I)：



（式中、 R^0 は炭素数 1 ~ 40 の 2 値の有機基、
 R^1 および R^2 はいずれも炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基または $(R^1)_3SiO - (R^1)$ は炭素数 1 ~ 20 の 1 値の炭化水素基であり、3 個の R^1 は同種でもよく、異種でもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基であり、 R^1 と R^2 とは同種でもよく、異種でもよい、 A は水酸基または、加水分解性基であり、2 個以上結合するときは同種でもよく、異種でもよい、 a は 0、1、2 または 3、 b は 0、1 または 2 であり、 l は 0 ~ 18 の整数）で表わされる反応性ケイ素基を末端に有するイソブチレン系重合体

特開昭64-22904(3)

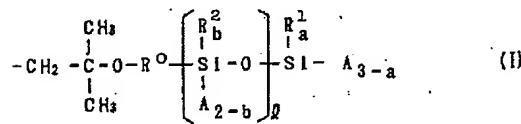
に関するものである。

このイソブチレン系重合体は容易に安価にうることができ、さらにこの重合体を用いて硬化物を作製すると、えられる硬化物は耐候性、耐水性、耐熱性、電気絶縁性、ガスバリヤー性などにすぐれたものになる。

【実施例】

本発明の重合体は数平均分子量が 1,000～200,000、好ましくは 1,000～50,000、さらに好ましくは 1,000～15,000で、イソブチレン単位を主体とする重合体である。

イソブチレン単位を主体とすることは重合体の 50% (重量 %、以下同様) 以上、好ましくは 75% 以上がイソブチレンに由来する単位であることを意味し、重合体を構成するその他の単位としては後述するイソブチレン系重合体を製造する際に使用される開始剤に由来する単位、イソブチレン系重合体を製造する際に要すれば使用されるカチオン重合性モノマーに由来する単位、後述する本発明に用いる重合体(a) または(b)



(式中、 R^0 は炭素数 1～40 の 2 個の有機基、 R^1 および R^2 はいずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基または $(\text{R}^1)_3\text{S}^1\text{O}-(\text{R}^1)$ は炭素数 1～20 の 1 個の炭化水素基であり、3 個の R^1 は同種でもよく、異種でもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基であり、 R^1 と R^2 とは同種でもよく、異種でもよい、 A は水酸基または加水分解性基であり、2 個以上結合するときは同種でもよく、異種でもよい、 a は 0、1、2 または 3、 b は 0、1 または 2 であり、 R^1 は 0～18 の整数) で表わされる反応性ケイ素基が末端に存在する。

一般式(I) 中の A の 1 つである加水分解性基の具体例としては、たとえば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキ

の末端に $\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)-\text{基}$ を導入するために使用する化合物に由来する基、さらには末端に反応性ケイ素基を導入するために使用する化合物の残基があげられる。

本発明の重合体の数平均分子量が 1,000未満になると、重合体にしめるイソブチレン単位の割合が主体にならなくなることもあり、イソブチレン系重合体であるがゆえに生ずる低ガス透過性、良好な耐候性や耐候性、さらには耐熱性などの特性が生じにくくなる。また、数平均分子量が 200,000をこえると、重合体の特性としては何ら問題はないが、粘度が高くなりすぎたりして製造することが容易でなく実用的でないという問題があり、とくに 1,000～15,000程度の液状物が取扱いやすいという点から好ましい。

本発明の重合体には、1 分子当たり少なくとも 1.1 個、好ましくは 1.3～5 個、さらに好ましくは 1.5～3 個の一般式(I)：

シメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、加水分解性がマイルドで取扱いやすいという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

一般式(I) 中の A は 1 個以上であり、 A が 1 個未満のばあいには硬化性などの本発明の重合体が有する特性が充分えられなくなる。

前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は 1 個でもよく、2 個以上であってもよいが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子のばあいには、通常、19 個のものまでである。

一般式(I) で表わされる反応性ケイ素基の数が 1 分子当たり 1.1 個未満のばあいには、末端官能基を用い分子鎖延長反応や架橋反応をすることが困難になる。反応性ケイ素基は分子末端に存在することが必要である。分子末端に反応性ケイ素基が存在するばあいには、形成される硬化物に含まれるイソブチレン系重合体成分の有効

特開昭64-22904 (4)

網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物がえられやすくなる。

一般式(I)中の R^0 は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の有機基であり、ケイ素原子と重合体主鎖とを共有結合によって結合しうるものであればとくに限定はない。 R^0 の代表的な例としては簡単な構造の 2 価の炭化水素基である一般式(I)：

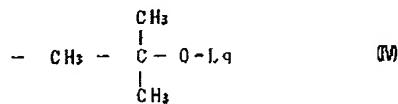


(式中、 R^3 は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基、 R^4 は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基) で表わされる基をあげることができる。

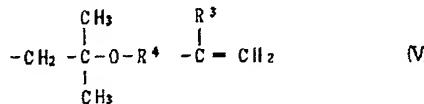
なお、一般式(I)中の R^3 が水素原子のばあいには後述するヒドロシリル化反応が容易になるので好ましく、また R^3 が水素原子であり、かつ R^4 がメチレン基のばあいは製造が非常に容易であるので好ましい。

前記 R^1 、 R^2 、 R^3 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基などの低級炭化水素基をあげることができる。

り好ましくは 1.1 個以上、さらに好ましくは 1.3 ~ 5 個の一般式(IV)：



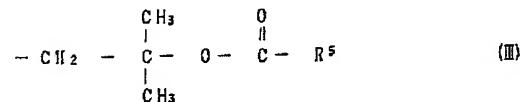
(式中、 Lq は水素原子、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、 q は Lq がアルカリ金属のばあいは 1、アルカリ土類金属のばあいは 1/2 である) で表わされる末端を有するイソブチレン系重合体 (以下、本発明に用いる重合体(IV)ともいう) と、 $\text{CH}_2 - \overset{\text{R}^3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{R}^4$ 基を有する化合物とを反応させて一般式(V)：



(式中、 R^3 、 R^4 は前記に同じ) で表わされる末端を 1 分子当たり好ましくは 1.1 個以上、さらに好ましくは 1.3 ~ 5 個有するイソブチレン

つぎに本発明の重合体の製法について説明する。

まず、えられる重合体中においてイソブチレン単位が主体となるようにイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーを、1 分子中に 2 個以上の炭素原子に結合した $R^5 \text{ COO-} \text{R}^5$ (R^5 は水素原子または置換もしくは非置換の 1 価の炭化水素基) を有する化合物を開始剤として用い、ルイス酸を触媒として用い、要すれば溶媒中で重合せしめることにより製造される重合体であって、1 分子当たり好ましくは 1.1 個以上、さらに好ましくは 1.3 ~ 5 個の一般式(III)：



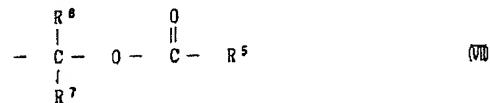
(式中、 R^5 は前記に同じ) で表わされる末端を有するイソブチレン系重合体 (以下、本発明に用いる重合体(IV)ともいう) またはこの重合体の末端エステル基を分解してえられる 1 分子当

り好ましくは 1.1 個以上、さらに好ましくは 1.3 ~ 5 個の一般式(IV)：

本発明に用いる重合体(IV)を製造する際に用いる開始剤である 1 分子中に 2 個以上の炭素原子に結合した $R^5 \text{ COO-} \text{R}^5$ (R^5 は前記に同じ) 基を有する化合物の例としては、一般式(IV)：



(式中、D は芳香環を有する基、Y は一般式(IV)：



(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は水素原子またはたとえば炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基のごとき置換もしくは非置換の 1 価の炭化水素基であり、 R^5 ~ R^7 は同種でもよく、異種でもよい) で示される芳香環に結合した基、n は 2 以上、好ましくは 2 ~ 6 の整数を示す) で表わされる

特開昭64-22904(5)

化合物や、一般式図：

Ezo

10

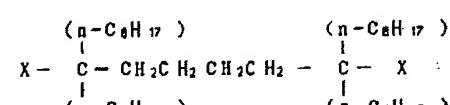
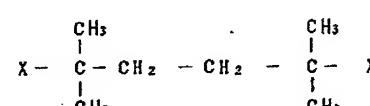
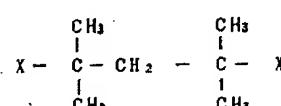
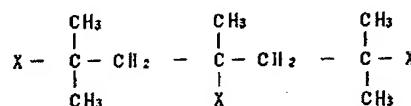
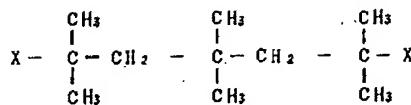
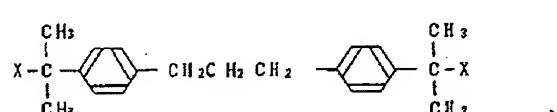
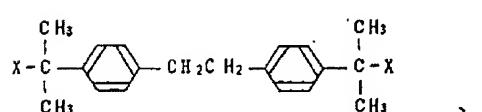
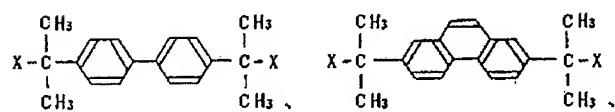
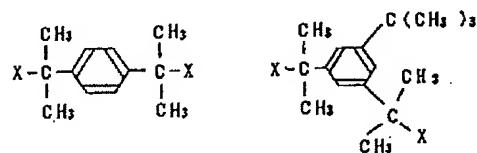
(式中、E は炭素数 4 ~ 40 の炭化水素基、Z は第 3 級炭素原子に結合した R⁵ COO- 基 (R⁵ は前記に同じ)、n は 2 以上、好ましくは 2 ~ 6 の整数を示す) で表わされる化合物があげられる。これらの化合物は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

一般式図で表わされる化合物における芳香環を有する基である D は、縮合反応により形成されたものでもよく、非縮合系のものでもよい。D 中の芳香環の個数にはとくに限定はないが、1 ~ 4 個のものが入手容易で好ましい。このような芳香環を有する基の具体例としては、たとえば 2 個以上、好ましくは 6 個以下のベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラゼン、フェナシスレン、ビレン、ph-(CH₂)₂-ph (2 は 1 ~ 10 の整数) などから誘導される基があげられ、これらの芳香環を有する基は炭素数 1 ~ 20 の直鎖および (または) 支分れの脂肪族炭化水素基

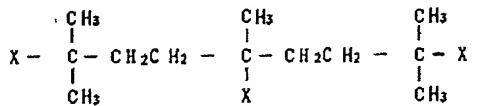
や、エーテル基、ビニル基などの官能基を有する基で置換されていてもよい。また一般式図において R⁵ COO- 基は第 3 級炭素原子に結合していることが好ましい。

一方、一般式図で表わされる化合物における Z は、第 3 級炭素原子に結合した R⁵ COO- 基であり、一般式図における E は炭素数 4 ~ 40 の炭化水素基、好ましくは脂肪族炭化水素基であり、この炭素数が 4 未満になると R⁵ COO- 基の結合する炭素が第 3 級炭素原子でなくなり、重合が進みにくくなつて使用するのに適さなくなる。

前記開始剤の具体例としては、たとえば

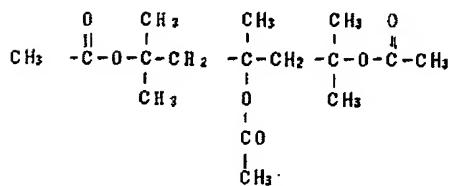
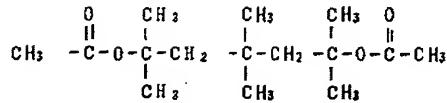
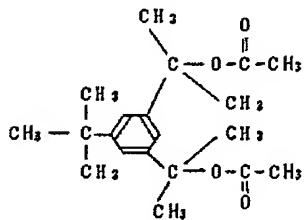
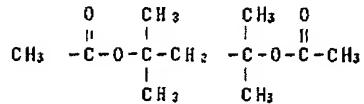
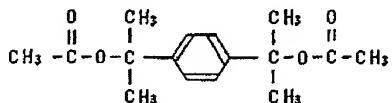
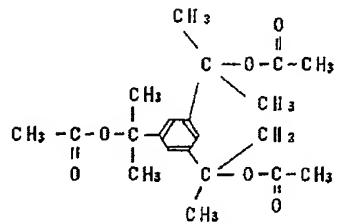


特開昭64-22904 (6)



(式中の X は $R^5 \text{COO-}$ 基を示す) などの $R^5 \text{COO-}$ 基含有有機化合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

これらの化合物の中の好ましいものとしては、



のように R^5 がメチル基である $\text{CH}_3\text{COO-}$ 基含有有機化合物などがあげられる。

前記のごとき開始剤を用いて本発明に用いる重合体(a)を製造すると、開始剤の $R^5 \text{COO-}$ 基の結合していた部分にイソブチレンやカチオン重合性モノマーが順次重合し、用いた開始剤を含有する重合体がえられる。

本発明に用いる重合体(a)を製造するには、前記のように $R^5 \text{COO-}$ 基を有する開始剤が必要であるが、通常のイニファー法で使用されるようなハロゲン原子のみを有する開始剤を用いたのでは開始剤中のハロゲン原子がトランスファーして重合するため、ほとんどの末端にハロゲン

原子が含まれてしまい、目的物がえられない。

本発明に用いる重合体(a)を製造する際に要すれば使用されるイソブチレンと共に重合しうるカチオン重合性モノマーとしては、たとえば炭素数 3~12 のオレフィン類、共役ジエン類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル化合物類、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。これらのうちでは炭素数 3~12 のオレフィン類または共役ジエン類などが好ましい。

前記イソブチレンと共に重合しうるカチオン重合性モノマーの具体例としては、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ブタジエン、イソブレン、シクロベンタジエン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ステレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ビネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、

特開昭64-22904(7)

ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 α -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられ、これらのうちで好ましいものとしては、たとえばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、ステレン、ブタジエン、イソブレン、シクロベントジエンなどがあげられる。これらイソブチレンと共重合しうるカチオン重合性モノマーは單独でイソブチレンと併用してもよく、2種以

上併用してもよい。

前記のごときカチオン重合性モノマーをイソブチレンと併用して本発明に用いる重合体(a)を製造すると、開始剤のばあいと同様に用いたカチオン重合性モノマー単位を含有する重合体がえられる。

実際の重合方法としては、1つの容器にモノマー、開始剤、触媒などを、要すれば使用される溶媒とともに仕込んで反応させるバッチ法でもよく、モノマー、開始剤、触媒などを、要すれば使用される溶媒とともにある系内に連続的に仕込みながら反応させ、さらに取出す連続法でもよい。しかし、これらに限定されるものではない。

前記触媒として使用されるルイス酸とは HX^p (H は p 値の金属原子、 X^1 はハロゲン原子やアルキル基などで、 p 個の X^1 は同じである必要はない) で表わされるもの、たとえば BCl_3 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 VCl_5 、 $FeCl_3$ 、 BF_3 、 $EtAlCl_2$ などがあげられるが、

これらに限定されるものではない。これらルイス酸のうちでは BCl_3 、 $AlCl_3$ 、 BF_3 などが好ましく、さらに好ましいものとしては BCl_3 があげられる。

前記要すれば使用される溶媒としては、一般に触媒、開始剤などと反応しないものであればよく、たとえば CH_3Cl 、 CH_3CH_2Cl 、 CH_2Cl_2 、 $CH_3CH_2Cl_2$ 、 CH_2ClCH_2Cl 、 n -ヘキサン、 n -ペントン、 n -ヘプタンなどがあげられるが、これらに限定されるものではなく、前記条件を満足するかぎり他の溶媒を併用してもよい。

使用する開始剤の量によりえられる重合体の分子量をコントロールすることができるが、通常、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーに対して 0.01 ~ 20% 程度、さらには 0.1 ~ 10% 程度の割合で使用される。

また、前記ルイス酸は開始剤 1 モルに対して 1 ~ 10 モル使用するのが好ましく、さらに好ましくは 2 ~ 5 モルである。

重合温度としてはカチオン種の安定性を考慮

して -120 ~ 50°C が好ましく、さらに好ましくは -80 ~ -20°C、また重合時間としては 0.5 ~ 80 分が好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 30 分であり、重合時のモノマー濃度としては、たとえば 0.1 ~ 8 M 程度が好ましく、さらに好ましくは 0.5 ~ 5 M 程度である。

重合反応の停止はルイス酸と配位能を有する非プロトン性の有機化合物の添加により行なわれる。

この理由は本発明に用いる重合体(a)を製造する際に重合反応中に触媒に含まれているハロゲン原子がトランスファーして開始剤の基と入れかわらない特定の開始剤を用いても、重合反応の停止に広く一般に用いられているアルコール類などのプロトン性の有機化合物を用いると、ほとんどの末端に触媒に含まれているハロゲン原子が導入されてしまうので、本発明に用いる重合体(a)を製造するには、重合反応中に触媒に含まれているハロゲン原子がトランスファーして開始剤の基と入れかわらない特定の開始剤を

特開昭64-22904(8)

用いるとともに、重合反応の停止にルイス酸と配位能を有する非プロトン性の有機化合物を用いることが必要であることがわかったからである。

前記ルイス酸と配位能を有する非プロトン性の有機化合物としては、たとえば第3級アルキルアミン類、ピリジン類、キノリン類、イソキノリン類、アクリジン類、フェナントリジン類など、具体的には $(CH_3)_3N$ 、 $(CH_3CH_2)_3N$ 、 $(CH_3CH_2CH_2)_3N$ 、 $((CH_3)_2CCH_2)_3N$ 、 $(CH_3(CH_2)_2)_3N$ 、 Me_2EtN 、 Me_2PrN 、 $MeEt_2N$ 、 $MeEtBuN$ 、 $MeEt_2t-BuN$ 、 ピリジン、8-ビコリン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-エチル-4-メチル-ピリジン、2-エチル-3,5-ジメチルピリジン、キノリン、2-エチルキノリン、2-フェニルキノリン、3-メチルキノリン、3-フェニルキノリン、8-エチルキノリン、イソキノリン、4-メチルイソキノリン、アクリジン、9-エチルアクリジン、フェナントリジン、4-エチルフェナントリジンなど。

ましい。酸やアルカリの具体例としては塩酸、硫酸、苛性ソーダ、苛性カリなどをあげることができ。また加水分解反応以外にメタノール、エタノールなどのアルコールを用いてエステル交換反応により本発明の重合体の原料となる水酸基末端重合体をうることもできる。

また、加水分解反応によって水酸基末端重合体をうるほかに、メタルオキシド末端重合体をえて、そののち水酸基末端重合体としてもよい。メタルオキシド末端重合体をうるにはアルカリ金属、アルカリ土類金属やアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコラート、アルカリ土類金属アルコラートなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物と反応させることによりうることができる。アルカリ金属の具体例としてはナトリウム、カリウムなど、アルカリ土類金属の具体例としてはマグネシウム、カルシウムなどがあげられ、アルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物の具体例としては $NaOH$ 、 KOH 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、

どがあげられるが、これらに限定されるものではない。

このようにしてえられる本発明に用いる重合体は、特定の開始剤および特定の重合停止剤を用いて製造するため、1分子当り好ましくは1.1個以上、さらに好ましくは1.3～5個が R^5COO -基である、いわゆるテレキリック重合体であり、実用的な性能、たとえばゴム弾性などに侵れた硬化物を与えるプレポリマーとして重要であり、その末端官能化度を n や m を変えることによりコントロールしうるため非常に有用である。

このようにして製造される本発明に用いる重合体の末端エステル基の分解反応により、第3級炭素原子に結合した水酸基など、一般式圓で表わされる末端を有する本発明に用いる重合体をうることができる。

該分解反応の代表例としては加水分解反応があげられる。加水分解は単に水と反応させてもよいが、酸やアルカリの存在下に行なうのが好

$CH_3O Na$ 、 $C_2H_5O Na$ 、 $t-C_4H_9O Na$ 、 $CH_3O K$ 、 C_2H_5OK 、 $t-C_4H_9OK$ 、 $(CH_3O)_2Ca$ 、 $(C_2H_5O)_2Ca$ などをあげることができる。

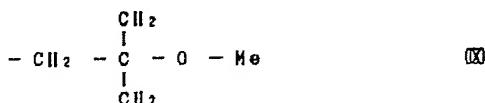
これらの金属または金属化合物の使用量としては一般式圓で表わされる末端1当量に対して1～10当量、好ましくは1～2当量である。アルコール類を用いる反応のように反応物が反応溶媒をかねるばあいは大過剰に用いてもかまわない。

分解する際の条件にもとくに限定はなく、加热して分解を加速してもよく、また無溶媒下で行なってもよく、溶媒存在下で行なってもよいが、重合体、水、溶媒、金属含有化合物などからなる系が均一になるような溶媒を用いて行なうのが好ましい。

このようにして製造される本発明に用いる重合体または前記本発明に用いる重合体を、 $CH_2-C(R^3)-$ 基を有する化合物と反応させることにより、 $CH_2-C(R^3)-$ 末端を有する本発明に用いる重合体(C)をうることができる。

特開昭64-22904(9)

反応方法の一例としては本発明に用いる重合体(または(b) (ただしIが水素原子のばあい)をアルカリ物質で処理し、一般式(I)または一般式(II) (ただしIが水素原子のばあい)で表わされる基の全部あるいは一部を、たとえば一般式(IV) :

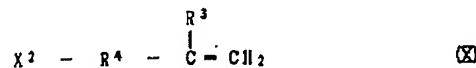


(式中、MeはNa、Kなどのアルカリ金属などを示す)で表わされるメタルオキシド体とし、このものと $\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)-\text{基}$ を有する化合物とを反応させる方法があげられる(したがって本発明に用いる重合体(II)の分解反応によりえられる前記メタルオキシド末端を有する重合体をそのまま用いてもよい)。

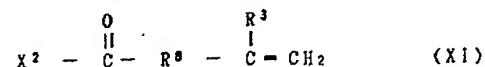
前記アルカリ物質の例としては前記メタルオキシド末端を有する重合体をうるために用いた

ものと同様のアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属の化合物、アルカリ土類金属の化合物をあげることができる。

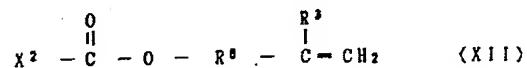
かかる $\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)-\text{基}$ を有する化合物としては、たとえば一般式(IV) :



(式中、 R^3 、 R^4 は前記に同じ、 X^2 はCl、BrまたはIを示す)で表わされる不飽和ハロゲン化合物、一般式(XI) :



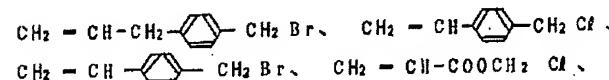
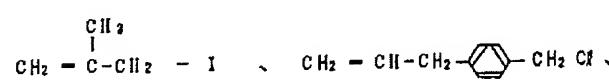
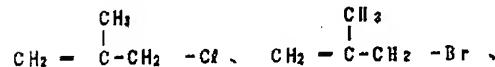
(式中、 R^6 は炭素数1~19の2価の有機基、 R^3 、 X^2 は前記に同じ)で表わされる不飽和酸ハロゲニド化合物、一般式(XII) :



(式中、 R^3 、 R^6 、 X^2 は前記に同じ)で表

わされる不飽和ハロホルメート化合物などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

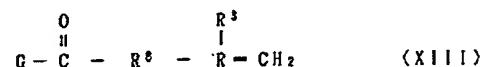
前記 $\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^3)-\text{基}$ を有する化合物の具体例としては、たとえば $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$ 、



$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}-\text{Cl} \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{Cl} \end{array}$ などがあげられる。

これらの化合物の中の好みしいものとしては、 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{I}$ 、 $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ などがあげられる。

本発明に用いる重合体(または(b)から本発明に用いる重合体(C)をうる他の方法の例としては、本発明に用いる重合体(または(b)と、一般式(XIII)) :



(式中、 R^3 、 R^6 は前記に同じ、Gは-OH基または-OR⁹基(R⁹は1価の有機基)である)または一般式(XIV) :

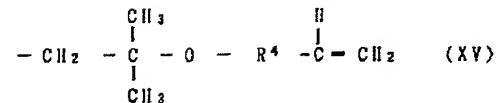
特開昭64-22904 (10)



(式中、 R^3 、 R^8 、 G は前記に同じ)で表わされる酸またはエステルとを反応させ、エステル化反応またはエステル交換反応により $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}^3)$ -末端を有する本発明に用いる重合体(C)をうる方法がある。

一般式(XIII)または(XIV)で表わされる化合物の具体例としては、 $\text{CH}_2 - \text{CHCH}_2 \text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CHCH}_2 \text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CHCH}_2 \text{OCOOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2 - \text{CHCH}_2 \text{OCOOCH}_2 \text{CH} - \text{CH}_2$ などをあげることができることである。

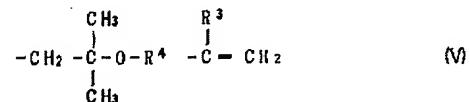
$\text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}^3)$ -基を有する化合物として $\text{CH}_2 - \text{CH}-$ 基を有する化合物を用いると、えられるイソブチレン系重合体はヒドロシリル化しやすい一般式(XV)：



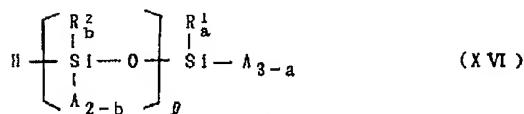
(式中、 R^4 は前記に同じ)で表わされる末端を有するものになるので好ましい。

このようにして製造される本発明に用いる重合体(C)に反応性ケイ素基を導入することにより、一般式(I)で表わされる反応性ケイ素基を末端に有する本発明の重合体をうることができる。

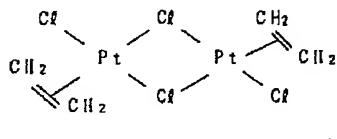
本発明に使用されるイソブチレン系重合体の分子中に反応性ケイ素基を導入する方法にはとくに制限はないが、一般式(M)：



で表わされる不飽和結合の少なくとも 1,1 個を分子末端に有する本発明に用いる重合体(C)と一般式(XVI)：



(式中、 R^1 、 R^2 、 A 、 a 、 b 、 I は前記に同じ)で表わされる水素化ケイ素化合物とを、たとえば $\text{H}_2 \text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、



Pt メタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 などのような化合物を触媒として反応させる、いわゆるヒドロシリル化反応により分子末端に導入する方法が一般的である。

ヒドロシリル化反応は、一般に 0 ~ 150°C の温度範囲で行なわれ、反応温度の調節、反応系の粘度の調節などの必要に応じて、n-ペンタン、

n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶剤を用いてよい。

一般式(XVI)で示される水素化ケイ素化合物の具体例としては、たとえばトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシリキシジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1,3,3,5,5,7,7-ヘプタメチル-1,1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシラン、トリメチルシリキシメチルアセトキシランなどのアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメチルシリキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシリキシメチルシラン、1,1,3,3-テトラメチルジシリコキサン、1,3,5-トリメチルシリコトリシリコキサンなどの分子

特開昭64-22904(11)

中にS1-H結合を2個以上有するハイドロシラン類；メチルジ（イソプロペニルオキシ）シランなどのアルケニルオキシシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物のうちでは、ヒドロシリル化反応における活性の高いトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシランなどのクロロシラン類が好ましい。さらに、クロロシラン類を用いたヒドロシリル化反応によりえられたイソブチレン系重合体のクロロシリル基の塩素原子を、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシル基などに変換して使用するのが好ましい。これらのうちではアルコキシ基が、加水分解性がマイルドで取扱いやすいという点から、とくに好ましい。このように塩素原子が上記の基に変換されたイソブチレン系重合体は、結合硬化させるばあいに塩化水素ガスや塩酸を生成しないので好ましく、また生成した塩素イオンが反応性ケイ素基の結合反応の触媒となり、該基を

いことである。

前記フィラーとしては、たとえば木粉、パルプ、木綿チップ、アスペスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

可塑剤としては、ポリブテン、水素添加ポリブテン、 α -メチルスチレンオリゴマー、ビフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水素添加液状ポリブタジエン、アルキルジフェニル、部分水素添加ターフェニルなどの炭化水素系化合物類；塩化パラフィン類；ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタ

有する重合体の貯蔵安定性に悪影響を与えるようになることがなくなるので好ましい。

本発明に用いる重合体④における活性な末端オレフィン基に対する水素化ケイ素化合物のヒドロシリル化反応は、反応が速く、選択性がよく、また使用する高価な白金触媒の使用量も、イソプロペニル末端を有するポリイソブチレン系化合物と多価水素化ケイ素化合物とを反応させることまでの技術と比較すると1/100～1/1000に低減できる。

このようにしてえられる本発明の反応性ケイ素基を末端に有するイソブチレン系重合体は、たとえば物性調整剤として各種シラン化合物を配合したり、さらに各種フィラー、可塑剤、主成分である反応性ケイ素基を有する本発明のイソブチレン系重合体成分を硬化させるために通常使用されるシラノール縮合触媒、水、老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、発泡剤、接着剤などを必要に応じて添加したりして硬化性組成物の形で使用しうるのは言うまでもな

レート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの可塑剤はイソブチレン系重合体に反応性ケイ素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節などの目的で溶剤のかわりに用いてもよい。

本発明の末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体成分を硬化させるために、シラノール縮合触媒が必要に応じて用いうる。このような縮合触媒としては、たとえばテトラブチルチタネット、テトラプロピルチタネットなどチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズ

特開昭64-22904(12)

ジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエチレンテトラミン、グアニジン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,3-ジアザビシクロ(5,4,8)ウンデセン-7(DBU)などのアミン化合物あるいはそれらのカルボン酸などの塩；および他の酸性触媒、塩基性触媒など公知のシラノール触媒があげられる。

また、接着性をさらに向上させる目的で種々の接着付与剤を併用してもよい。具体的にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミノシラン化

合物、エポキシシラン化合物などのような各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを1種または2種以上用いることにより、多種類の被着体に対する接着性を向上させることができる。

このように本発明のイソブチレン系重合体を主成分とする硬化性組成物は、接着剤や粘着剤、塗料、密封材組成物、防水材、吹付材、型取り用材料、注型ゴム材料などとして好適に使用されうる。

つぎに本発明の重合体および製造方法を実施例に基づき説明する。

合成例 1

1ℓの耐圧ガラス製オートクレーブに羽根型搅拌器、三方コック、真空ラインを取り付けて、真空ラインで真空に引きながら重合容器を100℃で1時間加熱することにより乾燥させ、室温まで冷却したのち三方コックを用いてチッ素で常圧に戻した。

その後、三方コックの一方からチッ素を流

しながら、注射器を用いてオートクレーブに水素化カルシウム処理により乾燥させた主溶媒である塩化メチレン290mlを導入した。さらに、開始剤である2,4,4,8-テトラメチルベンタン-2,6-ジアセテート10m molを溶解させた10mlの塩化メチレン溶液を添加した。

つぎに、酸化バリウムを充填したカラムを通過させることにより脱水したイソブチレンを40g入れたニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を三方コックに接続したのち、容器本体を-70℃のドライアイス-アセトンバスに浸漬し、重合容器内部を搅拌しながら1時間冷却した。冷却後、真空ラインにより内部を減圧にしたのち、ニードルバルブを開け、イソブチレンを耐圧ガラス製液化ガス採取管から重合容器に導入した。その後、三方コックの一方からチッ素を流して常圧にもどし、さらに搅拌下重合容器内を-20℃にした。

つぎに、三塩化ホウ素溶液(三塩化ホウ素20m mol含有)を注射器を用いて三方コックから

添加して重合を開始させ、30分経過した時点ではビリジンを添加することにより重合を停止させた。

重合停止後、低温のまま反応混合物をナス型フラスコに取り出し、未反応のイソブチレン、塩化メチレン、ビリジンを留去し、残った重合体を400mlのn-ヘキサンに溶解後、中性になるまでこの溶液を水洗した。その後、このn-ヘキサン溶液を80mlまで濃縮し、1ℓのアセトンにこの濃縮溶液を注ぎ込んで重合体を沈殿分離させた。

このようにしてえられた重合体を再び400mlのn-ヘキサンに溶解させ、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、n-ヘキサンを減圧留去させてイソブチレン系重合体を得た。

えられた重合体の収量から収率を算出するとともに、 M_n および M_w/M_n をGPC法により、また末端構造を ^{13}C -NMR(300MHz)法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定・比較することにより求めた。結果を第1表に示す。

特開昭64-22904 (13)

第 1 表

合成例番号	収率(%)	\bar{M}_n / \bar{M}_w	1 分子当たりの官能基の数(個)	1 分子当たりの官能基の数(個)	
				CH_3	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
1	85	4500	1.7	0.0	0.0
			1.9		

第 2 表

合成例番号	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n	1 分子当たりの官能基の数(個)	1 分子当たりの官能基の数(個)	
				CH_3	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$
2	4700	1.8	0.1	1.8	1.8

合成例 2

合成例 1 でえられたアセテート末端イソブチレン系重合体 10g にナトリウムメチラートを 1g 加え、80°C で 8 時間減圧下で反応を行なった。次いで塩化アリル 0.51g (末端官能基の 1.5 倍モル量) を加え、80°C で 24 時間反応させのち室温に冷却した。反応後の混合物を n-ヘキサン 100ml に溶解し、ケイ酸アルミニウムで吸着過濾を行ない、最後に n-ヘキサンを減圧留去することにより、アリルエーテル末端を有するイソブチレン系重合体 10.3g をえた。

えられた重合体の \bar{M}_n 、 \bar{M}_w / \bar{M}_n を GPC 法により、また 1 分子当たりの末端のアリル基の数を $^{13}\text{C-NMR}$ (300MHz) 法により各構造に帰属するプロトンの共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。また残存水酸基の量は滴定により求めた。結果を第 2 表に示す。

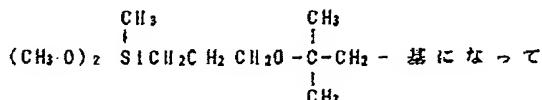
第 2 表の結果から、イソブチレン系重合体の両末端がほぼアリルエーテル化された重合体がえられることがわかる。

実施例 1

合成例 2 でえられた第 3 級炭素原子に結合したアリルエーテル基を両末端に有するイソブチレン系重合体 10g を攪拌機付反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン 0.4g を加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の 0.089g をイソプロピルアルコール 18ml およびテトラヒドロフラン 160ml に溶解させた溶液) 0.72ml を加えたのち、80°C で 6 時間反応させ、分子末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体 10.3g をえた。

反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量を IR スペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。NMR 法 (300MHz) により、ケイ素基の定量をしたところ、分子末端の約 85% が

特開昭64-22904(14)



いることがわかった。

えられたイソブチレン系重合体 100部、水 0.5部、トルエン 50部をよくかきませて均一なトルエン溶液にした。この溶液を厚さ約 3 mm の型枠に流し込み、室温で 1 日、さらに 50℃で 4 日間養生したのち、トルエンを完全に揮発させるために 50℃で 2 ~ 3 mmHg の減圧下で 2 時間脱揮した。

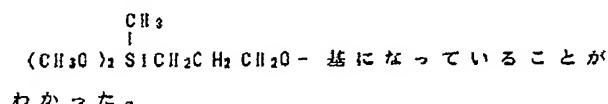
えられた硬化物シートをサンシャイン・カーボンアーカウェザーメーター(120分サイクル、スプレー 18分)に 700 時間暴露し、耐候性を測定したところ、シート表面は全く劣化を受けておらず、シート自身にも樹脂化、軟化などが全くおこっていなかった。

比較例 1

アリルエーテル基を全末端の 97% に導入した平均分子量 8000 のポリブロビレンオキシド 800

g を攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン 19 g を加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液 (H₂PtCl₆ · 8H₂O の 0.34 ml をイソプロピルアルコール 18 ml およびテトラヒドロフラン 180 ml に溶解させた溶液) 0.34 ml を加えたのち、80℃で 6 時間反応させ、反応性ケイ素基を有する重合体を得た。

反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量を IR スペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。また NMR 法によりケイ素基の定量をしたところ、分子末端の約 85% が



えられた重合体を用いて実施例 1 と同様にして硬化物シートを作製し、耐候性を測定したところ、硬化物シートは 80 時間暴露した時点で軟化し、一部流れ落ちた。

【発明の効果】

本発明のイソブチレン系重合体を用いると、

耐候性、耐水性、耐熱性、電気絶縁性、ガスバリアー性などにすぐれた硬化物がえられる。

特許出願人

謙謙化学工業株式会社

代理人弁理士

朝日奈宗太 ほか 1 名

